

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 84107278.8

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 C 11/08**  
**C 07 C 5/23**

(22) Anmeldetag: 25.06.84

(30) Priorität: 25.06.83 DE 3323021

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.01.85 Patentblatt 85/1

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Lindner, Alfred, Dr.  
Ringstrasse 30  
D-6712 Bobenheim-Roxheim(DE)

(72) Erfinder: Wagner, Ulrich, Dr.  
Knospstrasse 7  
D-6703 Limburgerhof(DE)

(72) Erfinder: Volkamer, Klaus, Dr.  
Heidelberger Ring 21  
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Hoelderich, Wolfgang, Dr.  
Mannheimer Strasse 18 c  
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Hochstein, Waldhelm, Dr.  
Am Wurmberg 4  
D-6713 Freinsheim(DE)

(72) Erfinder: Immel Wolfgang, Dr.  
Carl-Bosch-Strasse 78  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Verfahren zur Gewinnung von 1-Buten aus 2-Butene enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von 1-Buten aus 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen durch katalytische Isomerisierung der 2-Butene zu 1-Buten bei erhöhten Temperaturen und Abtrennung des 1-Butens, bei dem man die Isomerisierung der 2-Butene zu 1-Buten in Gegenwart eines sauren Katalysators bei Temperaturen von 150°C bis 500°C durchführt, das aus der Isomerisierungszone erhaltene Isomerisierungsgemisch in eine Destillationszone leitet, am Kopf der Destillationszone 1-Buten abzieht, im unteren Drittel der Destillationszone eine 2-Butene enthaltende Fraktion abzieht und in die Isomerisierungszone leitet und das 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltende Ausgangs-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch der Destillationszone und/oder Isomerisierungszone zuführt.

Verfahren zur Gewinnung von 1-Buten aus 2-Butene enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen

---

- 05 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von 1-Buten aus 2-Butene enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen durch katalytische Isomerisierung der 2-Butene zu 1-Buten.

Es ist bereits aus der US-PS 2 921 103 bekannt, 2-Butene bei 610°C an  
10 einem Chromoxid-Aluminiumoxid-Katalysator unter Verwendung von Wasserdampf als Verdünnungsmittel zu 1-Buten zu isomerisieren. Bei diesem Verfahren werden jedoch trotz der Verwendung von Wasserdampf als Verdünnungsmittel nur Katalysatorlaufzeiten von 10 bis 100 Stunden erreicht. Wird  
15 das bekannte Verfahren ohne Zusatz von Wasserdampf durchgeführt, so werden gar nur Laufzeiten von bis zu 2 Stunden erhalten. Wegen der erforderlichen häufigen Katalysatorregenerierungen und wegen der erforderlichen hohen Wasserdampfverdünnung ist das Verfahren sehr arbeits- und energieaufwendig.

- 20 Es wurde nun ein vorteilhaftes Verfahren gefunden zur Gewinnung von 1-Buten aus 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen durch katalytische Isomerisierung der 2-Butene zu 1-Buten bei erhöhten Temperaturen und Abtrennung des 1-Butens, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Isomerisierung der 2-Butene zu  
25 1-Buten in Gegenwart eines sauren Katalysators bei Temperaturen von 150°C bis 500°C durchführt, das aus der Isomerisierungszone erhaltene Isomerisierungsgemisch in eine Destillationszone leitet, am Kopf der Destillationszone 1-Buten abzieht, im unteren Drittel der Destillationszone eine 2-Butene enthaltende Fraktion abzieht und in die Isomerisierungszone  
30 leitet und das 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltende Ausgangs-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch der Destillationszone und/oder Isomerisierungszone zuführt.

- Nach dem neuen Verfahren werden auch ohne Wasserdampfbzusatz wesentlich  
35 längere Laufzeiten des Isomerisierungskatalysators erreicht als nach dem bekannten Verfahren. Das Verfahren zeichnet sich weiter, da ein Zusatz von Wasserdampf nicht erforderlich ist und die Isomerisierung bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt wird, durch geringen apparativen Aufwand und Energieaufwand aus. Es war überraschend, daß sich das neue Ver-  
40 fahren in überaus wirtschaftlicher Weise durchführen läßt und sich der spezifische Energiebedarf für die 1-Butengewinnung niedrig halten läßt, da beim Übergang zu niedrigeren Temperaturen das Isomerisierungsgleichgewicht zwischen den 2-Butenen und 1-Buten zugunsten der 2-Butene ver-  
Ste/P

schohen wird. Es war weiterhin überraschend, daß auch ohne Wasserdampfzusatz die Bildung von Crackprodukten und Produkten der Skelettisomerisierung der Butene in der Isomerisierungsstufe so gering ist, daß auf weitere Reinigungsstufen zur Abtrennung von solchen Crackprodukten und 05 Skelettisomerisierungsprodukten verzichtet werden kann und dabei 1-Buten in hoher Ausbeute erhalten werden kann.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltenden  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemische weisen im 10 allgemeinen einen Gehalt an 2-Butenen und gegebenenfalls 1-Buten von 70 bis 100 Gew.%, in der Regel 80 bis 100 Gew.%, insbesondere 90 bis 100 Gew.% auf. 2-Buten kann als 2-Buten-cis oder 2-Buten-trans enthalten sein. In der Regel enthält das Ausgangs- $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch jedoch ein Gemisch aus 2-Buten-cis und 2-Buten-trans. Neben den 2-Butenen 15 kann das Ausgangs- $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch bis zu 90 Gew.%, in der Regel zu 1 bis 70 Gew.%, insbesondere zu 1 bis 60 Gew.% 1-Buten enthalten.

Die 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltenden  $C_4$ -Kohlenwasserstoff- 20 gemische werden vorteilhaft durch extraktive Destillation unter Verwendung eines selektiven Lösungsmittels von Butane wie Isobutan und n-Butan und 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltenden  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemischen erhalten, wobei zweckmäßig die im selektiven Lösungsmittel weniger löslichen Butane als Kopfprodukt der extraktiven Destillation 25 abgetrennt werden, während gleichzeitig ein die Butene und das selektive Lösungsmittel enthaltender Extrakt aus der extraktiven Destillation abgezogen wird. Der erhaltene Extrakt wird anschließend vom selektiven Lösungsmittel befreit, wobei dann ein 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltendes  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch erhalten wird, das für das erfindungsgemäße Verfahren als Ausgangs- $C_4$ -Kohlenwasserstoff verwendet werden 30 kann. Als selektives Lösungsmittel für die Trennung der Butane und Butene kommen beispielsweise Carbonsäureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, N-Formylmorpholin, Acetonitril, Fufurol, N-Methylpyrrolidon, Butyrolacton, Aceton und ihre Mischungen mit Wasser in Betracht. Mit besonderem Vorteil wird N-Methylpyrrolidon als selektives 35 Lösungsmittel verwendet.

Das 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltende Ausgangs- $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch kann für das erfindungsgemäße Verfahren der Destilla- 40 tionszone und bzw. oder der Isomerisierungszone zugeführt werden. Man wird das Ausgangs- $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch zweckmäßig der Destillationszone, z.B. im unteren oder vorzugsweise mittleren Drittel der Destillationszone, zuführen, wenn das Ausgangs- $C_4$ -Kohlenwasserstoff-

gemisch neben den 2-Butenen bereits 1-Buten enthält, z.B. in einer Konzentration, die höher ist als die sich in der Isomerisierungszone einstellende 1-Buten-Konzentration. Dagegen wird man das Ausgangs-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch, falls es einen hohen Gehalt an 2-Butenen, z.B. von  
05 mindestens 90 Gew.%, in der Regel mindestens 92 Gew.%, insbesondere mindestens 95 Gew.% aufweist, im allgemeinen am Sumpf der Destillationszone oder der Isomerisierungszone zuführen.

Als Katalysator für die Isomerisierung der 2-Butene zu 1-Buten werden  
10 saure Katalysatoren verwendet. Die sauren Katalysatoren können in flüssiger Phase, z.B. als wäßrige Mineralsäuren, vorzugsweise wäßrige Phosphorsäuren, z.B. Phosphorsäuren mit einem Gehalt an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 75 Gew.%, oder als feste Katalysatoren verwendet werden.

15 Als feste saure Katalysatoren sind feste Phosphorsäurekatalysatoren, die Mono- oder vorzugsweise Polyphosphorsäure auf einem festen Trägermaterial enthalten, vorteilhaft geeignet. Geeignete Trägermaterialien für die Phosphorsäurekatalysatoren sind z.B. Aluminiumoxid, Kieselsäure, Aktivkohle,  
20 Kieselgur oder Bims. Vorzugsweise wird Kieselgel als Trägermaterial verwendet.

Weitere geeignete saure Katalysatoren sind saure Metallsulfate wie Natriumhydrogensulfat, Calciumhydrogensulfat, Aluminiumsulfate, Nickel-  
25 sulfat, Kupfersulfat, Kobaltsulfat, Cadmiumsulfat, Strontiumsulfat. Diese sauren Metallsulfate können als solche verwendet werden. Vorzugsweise werden sie auf einem Trägermaterial angewendet. Geeignete Trägermaterialien sind z.B. Kieselgel, Aktivkohle, Aluminiumoxid oder Bims.

30 Weiter kommen Kieselgel oder Aluminiumoxid alleine sowie vorteilhaft Zeolithe als Katalysatoren für die Zerlegung in Betracht. Mit besonderem Vorteil werden Boro- oder Aluminosilikatzeolithe vom Pentasiltyp verwendet.

35 Zur Erhöhung der Selektivität, der Standzeit und der Anzahl der möglichen Regenerierungen lassen sich unterschiedliche Modifizierungen an den zeolithischen Katalysatoren vornehmen.

Eine Art der Modifizierung besteht darin, daß man den unverformten oder  
40 verformten Zeolithen mit Alkalimetallen wie Na, Erdalkalimetallen wie Ca, Mg, Erdmetallen wie B, Tl, Übergangsmetallen wie Mn, Fe, Mo, Cu, Zn und/oder seltenen Erdmetallen wie La, Ce, ionenaustauscht oder dotiert. Eine Ausführungsform für diese Modifizierung besteht beispielsweise

- darin, daß man den verformten Pentasilzeolithen in einem Steigrohr vorlegt und bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen von 20°C bis 120°C, vorzugsweise 20°C bis 100°C, ein Salz der voranbeschriebenen Metalle, z.B. ein Halogenid oder ein Nitrat, darüberleitet.
- 05 Ein derartiger Ionenaustausch kann z.B. an der Wasserstoff-, Ammonium- oder Alkaliform des Zeolithen vorgenommen werden. Eine weitere Ausführungsform für die Modifizierung besteht darin, daß man das zeolithische Material mit einer Verbindung der voranbeschriebenen Metalle, z.B. mit einem Halogenid, Nitrat und/oder Oxid, in flüssigem
- 10 Medium, z.B. in wäßriger oder alkoholischer Lösung, imprägniert. Sowohl an einen Ionenaustausch als auch an eine Imprägnierung schließt sich zweckmäßig zumindest eine Trocknung und/oder Calcination an. Es kann vorteilhaft sein, bei den metallocdotierten Zeolithen eine Nachbehandlung mit Wasserstoff anzuschließen.
- 15 Eine weitere Möglichkeit der Modifizierung besteht darin, daß man das unverformte oder verformte zeolithische Material einer Behandlung mit Säuren wie Salzsäure, Flußsäure, Phosphorsäure unterwirft. Eine besondere Ausführungsform für die Säurebehandlung besteht darin, daß man das
- 20 zeolithische Material vor seiner Verformung bei erhöhter Temperatur mit Flußsäure, die im allgemeinen als 0,001 n bis 2 n, vorzugsweise 0,05 n bis 0,5 n Flußsäure eingesetzt wird, behandelt, beispielsweise durch Erhitzen unter Rückfluß über einen Zeitraum von im allgemeinen 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden. Nach Isolierung, z.B. durch Abfiltrieren
- 25 und Auswaschen, des zeolithischen Materials wird dieses zweckmäßig, z.B. bei Temperaturen von 100°C bis 160°C, getrocknet und bei Temperaturen von im allgemeinen 450°C bis 600°C calciniert. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform für die Säurebehandlung wird das zeolithische Material nach seiner Verformung mit Bindemittel bei erhöhter Temperatur,
- 30 zweckmäßig bei Temperaturen von 50°C bis 90°C, vorzugsweise 60°C bis 80°C, über einen Zeitraum von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden mit Salzsäure, im allgemeinen mit 3 bis 25 gew.-%iger Salzsäure, vorzugsweise mit 12 bis 20 gew.-%iger Salzsäure, behandelt. Anschließend wird das zeolithische Material im allgemeinen ausgewaschen und zweckmäßig, z.B.
- 35 bei Temperaturen von 100°C bis 160°C, getrocknet und bei Temperaturen von im allgemeinen 450°C bis 600°C calciniert.

- In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird für die Isomerisierung als saurer Katalysator ein Metallphosphat, insbesondere ein Metallhydrogenphosphat, verwendet. Diese Phosphate können
- 40 Phosphorsäure auch im Überschuß, der über die stöchiometrische Zusammensetzung der sauren Metallphosphate hinausgeht, enthalten, z.B. in einem Überschuß bis zu 65 %, vorzugsweise bis zu 20 %, insbesondere bis zu

- 10 % Als derartige Metallphosphate können beispielsweise Magnesiumphosphat, Calciumphosphate, Strontiumphosphate, Bariumphosphate, Manganphosphate, Nickelphosphate, Kupferphosphate, Kobaltphosphate, Cadmiumphosphate, Eisen(II)-phosphate, Chromphosphate und insbesondere Aluminiumphosphate verwendet werden. Der Metallphosphat-Katalysator kann als solcher oder auf einem Trägermaterial verwendet werden. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Aluminiumoxid, Kieselsäure, Aktivkohle, Zinkoxid.
- 10 Die Menge des sauren Katalysators beträgt im allgemeinen etwa 0,01 bis 10 kg, vorzugsweise etwa 0,03 bis 2 kg je kg/h Durchsatz der zu isomerisierenden 2-Butene durch den Reaktor. Vorzugsweise werden für die Isomerisierung Festbettreaktoren verwendet.
- 15 Bei Nachlassen der Aktivität der festen sauren Katalysatoren werden diese zweckmäßig regeneriert. Eine vorteilhafte Methode zur Regenerierung der festen Katalysatoren besteht darin, daß man den Katalysator mit Phosphorsäure, vorzugsweise mit wäßriger Phosphorsäure behandelt. Diese Behandlung mit Phosphorsäure kann kontinuierlich, d.h. ohne Unterbrechung der
- 20 Isomerisierungsreaktion durchgeführt werden, indem man zweckmäßig im Bereich der Isomerisierungstemperatur während der Isomerisierung zweckmäßig wäßrige Phosphorsäure auf den Katalysator aufgibt, wobei die Phosphorsäure im allgemeinen in einer solchen Menge zugegeben wird, daß, bezogen auf den Katalysator und berechnet als  $P_2O_5$ , stündlich  $10^{-6}$  bis
- 25  $10^{-3}$ , vorzugsweise  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  kg  $P_2O_5$  je kg Katalysator zugegeben werden. Die Regenerierung des festen Katalysators kann auch diskontinuierlich, d.h. unter Unterbrechung der Isomerisierungsreaktion, durchgeführt werden. Die diskontinuierliche Isomerisierung erfolgt ebenfalls zweckmäßig bei erhöhter Temperatur, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 300°C,
- 30 vorzugsweise 50 bis 250°C, insbesondere 50 bis 150°C, wobei die Phosphorsäure im allgemeinen in einer solchen Menge auf den Katalysator aufgegeben wird, daß, bezogen auf den Katalysator und berechnet als  $P_2O_5$ , etwa 0,1 bis 20 Gew.%  $P_2O_5$  zugegeben werden. Im allgemeinen erfolgt die Behandlung des festen Katalysators mit Phosphorsäure in der Weise, daß man die
- 35 Phosphorsäure zweckmäßig als wäßrige Phosphorsäure über den Katalysator rieseln läßt. .

- Der feste saure Katalysator läßt sich weiter vorteilhaft durch Abbrennen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, vorzugsweise Luft, regenerieren. Es
- 40 kann vorteilhaft sein, die Luft mit inerten Gasen, z.B. Stickstoff zu verdünnen. Die Behandlung der Katalysatoren mit den Sauerstoff enthaltenden Gasen wird im allgemeinen bei Temperaturen von 300°C bis 500°C durchgeführt.

Die Isomerisierung der 2-Butene zu 1-Buten in der Isomerisierungszone wird bei Temperaturen von 150°C bis 500°C, vorzugsweise 200°C bis 450°C, insbesondere 250°C bis 400°C durchgeführt. Die Isomerisierung kann bei Atmosphärendruck durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Isomerisierung jedoch bei erhöhtem Druck, zweckmäßig bei Drücken bis zu 100 bar, wobei bei Verwendung fester Katalysatoren vorzugsweise Drucke von 2 bis 60 bar, insbesondere 6 bis 40 bar, und bei Anwendung flüssiger Katalysatoren vorzugsweise Drucke von 10 bis 100 bar, insbesondere 30 bis 50 bar, angewendet werden.

10

Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß ein Wasserdampfzusatz zu dem in die Isomerisierungszone eingeleiteten die 2-Butene enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch nicht erforderlich ist. Es ist zwar auch möglich, das zu isomerisierende C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch mit Wasserdampf zu verdünnen. Dabei wird man jedoch den Wasserdampfzusatz zu dem zu isomerisierenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch in der Regel auf weniger als 1 Mol, vorzugsweise auf höchstens 0,8 Mol, insbesondere auf höchstens 0,5 Mol Wasser je Mol 2-Butene begrenzen.

Das aus der Isomerisierungszone erhaltene Isomerisierungsgemisch, wird anschließend zur Abtrennung des 1-Butens von den 2-Butenen in eine Destillationszone geleitet, in der das 1-Buten zweckmäßig durch konventionelle Destillation als Kopfprodukt abgezogen wird. Dabei werden für die Destillation im allgemeinen übliche Destillationskolonnen mit beispielsweise ca. 100 praktischen Böden verwendet.

Im unteren Drittel der Destillationszone wird eine die 2-Butene enthaltende Fraktion abgezogen und in die Isomerisierungszone zurückgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird aus dem unteren Drittel der Destillationszone eine solche 2-Butene enthaltende Fraktion abgezogen, die einen Gehalt von 1 bis 15 Gew.%, vorzugsweise, 1 bis 12 Gew.%, insbesondere 2 bis 10 Gew.% 1-Buten aufweist. Überraschenderweise wird bei Einstellen dieses relativ hohen Gehaltes an 1-Buten in der aus dem unteren Drittel der Destillationszone in die Isomerisierungszone zurückgeführten Fraktion der spezifische Energiebedarf beim erfindungsgemäßen Verfahren abgesenkt, zumal durch diese Rückführung von 1-Buten in die Isomerisierungszone der Abstand der 1-Buten-Konzentration in der zurückgeführten Buten-Fraktion von der dem Isomerisierungsgleichgewicht in der Isomerisierungszone entsprechenden 1-Buten-Konzentration verringert wird.

In der Figur wird eine beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch erläutert. Das 2-Butene und gegebenenfalls

1-Buten enthaltende Ausgangs-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch wird durch Leitung 1 der Destillationskolonne 3 zugeführt und bzw. oder durch Leitung 2 und 4 direkt dem Isomerisierungsreaktor 5 zugeführt. Am Boden der Destillationskolonne wird eine Butene enthaltende Sumpffraktion abgezogen und über Leitung 4 dem Isomerisierungsreaktor zugeführt, in dem an einem sauren Katalysator die Isomerisierung der 2-Butene zu 1-Buten erfolgt. Aus dem Isomerisierungsreaktor wird das Isomerisierungsgemisch über Leitung 6 abgezogen und der Destillationskolonne zweckmäßig in der unteren Hälfte der Destillationskolonne zugeführt, wobei zweckmäßig die fühlbare Wärme des Isomerisierungsgemischs im Aufkocher 7 zur Aufkochung der Destillation verwendet wird. Es kann jedoch auch ein Wärmetausch mit der über Leitung 4 dem Isomerisierungsreaktor zugeführten Butene enthaltenden Fraktion erfolgen. Am Kopf der Destillationskolonne wird über Leitung 8 1-Buten abgezogen, das eine hohe Reinheit aufweist und in der Regel ohne weitere Reinigungsoperationen weiterverarbeitet werden kann.

1-Buten ist ein wichtiger Ausgangsstoff beispielsweise für die Herstellung von Polymeren wie Polybuten-1 oder Copolymeren, z.B. mit Ethen zur Herstellung von linearem Low density Polyethylen (LDPE), sowie zur Herstellung von Butenoxid.

Das folgende Beispiel veranschaulicht die Erfindung.

#### Beispiel

25

Für die Gewinnung von 1-Buten wurde ein Ausgangs-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch der folgenden Zusammensetzung verwendet:

2-Buten-trans	24,4 Gew.%
30 2-Buten-cis	19,8 Gew.%
1-Buten	55,8 Gew.%
Butane	Spuren

Dieses Butene-Gemisch war erhalten worden, indem zunächst aus einer aus einer Ethylenanlage erhaltenen C<sub>4</sub>-Fraktion durch extraktive Destillation das Butadien extrahiert worden war, in einer weiteren Stufe Isobuten unter Gewinnung von Methyl-tert.-butylether abgetrennt worden war und schließlich durch eine weitere extraktive Destillation die Butane abgetrennt worden waren.

40

100 g/h Butene-Gemisch der oben angegebenen Zusammensetzung wurden in das mittlere Drittel einer Destillationskolonne eingeleitet. Am Boden der Destillationskolonne wurden 825 g/h einer Sumpffraktion aus 95 Gew.%



2-Butenen und 5 Gew.% 1-Buten abgezogen und in einen Isomerisierungsreaktor geleitet, der einen Phosphorsäure-Kieselgel-Katalysator als Festbettkatalysator enthielt und in dem eine Reaktionstemperatur von 250°C bis 300°C aufrecht erhalten wurde. Das aus dem Isomerisierungsreaktor  
05 abgezogene Isomerisierungsgemisch aus 90 Gew.% 2-Butenen und 10 Gew.% 1-Buten wurde in das untere Drittel der Destillationskolonne geleitet. Am Kopf der Destillationskolonne wurden 100 g/h 1-Buten abgezogen mit einer Reinheit von 99,5 Gew.%. Die Ausbeute an 1-Buten betrug 178 %, bezogen auf das im Ausgangs-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch enthaltene 1-Buten.

10

Bei der Isomerisierung aus dem eingesetzten Gemisch entstandene geringe Spuren an C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffen sowie geringe Mengen Butan konnten durch Rückführung eines Teils der Sumpffraktion der Destillationskolonne zur vorgeschalteten extraktiven Destillation ausgeschleust werden.

15

Durch die Kreisfahrweise konnten die n-Butene praktisch vollständig als 1-Buten erhalten werden.

Bei Absinken des Isomerisierungsumsatzes wurden folgende Maßnahmen durch-  
20 geführt:

1. Dem dem Isomerisierungsreaktor zugeführten Gemisch aus 2-Butenen und 1-Buten wurde Wasserdampf zugesetzt.
- 25 2. Der Isomerisierungskatalysator wurde zur Regenerierung mit wäßriger Phosphorsäure behandelt.
3. Der Isomerisierungskatalysator wurde zur Regenerierung bei 400°C mit einem Gemisch aus Luft und Stickstoff behandelt.

30

Während bei dem Wasserdampfbzusatz (Maßnahme 1) kein Einfluß feststellbar war, konnte bei Regenerierung des Isomerisierungskatalysators gemäß den Maßnahmen 2 oder 3 der dem ursprünglichen Umsatz am frischen Katalysator entsprechende Umsatz wieder hergestellt werden.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von 1-Buten aus 2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltenden  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemischen durch katalytische  
05 Isomerisierung der 2-Butene zu 1-Buten bei erhöhten Temperaturen und  
Abtrennung des 1-Butens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Isomeri-  
sierung der 2-Butene zu 1-Buten in Gegenwart eines sauren Kataly-  
sators bei Temperaturen von 150°C bis 500°C durchführt, das aus der  
10 Isomerisierungszone erhaltene Isomerisierungsgemisch in eine Destilla-  
tionszone leitet, am Kopf der Destillationszone 1-Buten abzieht, im  
unteren Drittel der Destillationszone eine 2-Butene enthaltende  
Fraktion abzieht und in die Isomerisierungszone leitet und das  
2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltende Ausgangs- $C_4$ -Kohlen-  
wasserstoffgemisch der Destillationszone und/oder Isomerisierungszone  
15 zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem  
unteren Drittel der Destillationszone abgezogene 2-Butene enthaltende  
Fraktion einen Gehalt von 1 bis 15 Gew. % 1-Buten aufweist.  
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das  
2-Butene und gegebenenfalls 1-Buten enthaltende Ausgangs- $C_4$ -Kohlen-  
wasserstoffgemisch durch extraktive Destillation mit Hilfe eines  
selektiven Lösungsmittels eines Butane und 2-Butene und gegebenen-  
25 falls 1-Buten enthaltenden  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemischs erhalten  
wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man  
einen festen Katalysator verwendet und den festen Katalysator durch  
30 Behandlung mit Phosphorsäure regeneriert.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man  
einen festen Katalysator verwendet und den festen Katalysator durch  
Abbrennen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen regeneriert.  
35 Zeichn.

1/1

0129900 ..

